

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven  
Substanzen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen.

10 Stand der Technik

Insbesondere im Niedertemperaturbereich sind die herkömmlichen Bleichsysteme in Haushaltswaschmitteln unbefriedigend. Unterhalb von 60 °C Waschttemperatur muß das Standardbleichmittel  $H_2O_2$ /Natriumperborat/  
15 Natriumpercarbonat durch Zusatz von chemischen Bleichaktivatoren wie TAED und SNOBS aktiviert werden. Ferner wird nach besser biologisch abbaubaren, biokompatiblen und niedrig dosierbaren Bleichsystemen für die Niedrigtemperaturwäsche gesucht. Während für Eiweißstärke und Fettlösung sowie für die Faserbehandlung im Waschvorgang bereits Enzyme im  
20 technischen Einsatz sind, steht für die Waschmittelbleiche bisher kein enzymatisches Prinzip zur Verfügung.

In der WO 1/05839 wird der Einsatz verschiedener oxidativ wirkender Enzyme (Oxidasen und Peroxidasen) zur Verhinderung des „Dye Transfers“  
25 beschrieben. Peroxidasen sind bekanntermaßen in der Lage, verschiedene Pigmente (3-Hydroxyflavon und Betain durch Meerrettichperoxidase, Carotin durch Peroxidase) zu „entfärben“.

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

2

Die genannte Patentanmeldung beschreibt die Entfärbung (auch „bleaching“ genannt) von aus der Wäsche abgelösten, in der Flotte vorliegenden Textilfarbstoffen (Umwandlung eines gefärbten Substrates in einen ungefärbten, oxidierten Stoff). Dabei soll das Enzym gegenüber z.B.

5 Hypochlorit, das auch den Farbstoff auf oder in dem Gewebe angreift, den Vorteil haben, nur gelöst vorliegenden Farbstoff zu entfärben, wobei Wasserstoffperoxid oder eine entsprechende Vorstufe oder in situ generiertes Wasserstoffperoxid an der Katalyse der Entfärbung beteiligt sind. Die Enzymreaktion kann teilweise durch Zugabe von zusätzlichem oxidierbarem

10 Enzymsubstrat, z.B. Metallionen wie  $Mn^{++}$ , Halogenidionen wie  $Cl^-$  oder  $Br^-$  oder organischen Phenolen, wie p-Hydroxycimtsäure und 2,4-Dichlorphenol gesteigert werden. Hierbei wird die Bildung von kurzlebigen Radikalen oder von anderen oxidierten Zuständen des zugesetzten Substrats postuliert, die für die Bleiche oder eine andere Modifikation der gefärbten Substanz

15 verantwortlich sind.

In der US 4 077 6768 wird die Verwendung von „iron porphin“, „haemin chlorid“ oder „iron phthalocyanine“ oder Derivaten zusammen mit Wasserstoffperoxid zur Verhinderung des „Dye Transfers“ beschrieben. Diese

20 Stoffe werden aber bei einem Überschuß an Peroxid schnell zerstört, weshalb die Wasserstoffperoxid-Bildung kontrolliert ablaufen muß.

Aus WO/126119, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität der Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen

25 gefördert werden. Solche Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12620 anhand ihrer Halbwertslebensdauer charakterisiert. Gemäß WO 94/12621 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel  $A=N-N=B$  gekennzeichnet, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind. Gemäß WO 94/12620 sind

Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindestens einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.

- 5 Alle drei Anmeldungen betreffen „dye transfer inhibition“ und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergenz-Additiv oder Detergenz-Zusammensetzung im Waschmittelbereich. Die Kombination dieser Enhancer-Substanzen sind auf Peroxidasen beschränkt.
- 10 Auch aus der WO 92/18687 ist der Einsatz von Gemischen enthaltend Peroxidasen bekannt. Ein spezielles System aus Oxidasen und hierfür geeigneten Substraten sowie Wasserstoffperoxid wird in der DE-OS 42 31 761 beschrieben. Die DE-OS 19 18 729 betrifft ein weiteres spezielles Waschmittelsystem, das aus Glucose und Glucoseoxidase oder aus Stärke, Amyloglucosidase und Glucoseoxidase (GOD) sowie einem Zusatz aus
- 15 Hydroxylamin oder Hydroxylaminverbindungen besteht, wobei das Hydroxylamin oder dessen Derivate der Hemmung oder in GOD häufig vorkommender Katalase dient.
- 20 Die PCT/EP/94/01967 beinhaltet schließlich ein Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen bestehend aus Oxidationskatalysatoren und Oxidationsmitteln sowie aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltigen Verbindungen.
- 25 Nachteilig bei allen bisher bekannten Waschmittelsystemen ist, daß die Reinigungs- und Bleichwirkung immer noch nicht zufriedenstellend ist bzw. die Mediatorsubstanzen z.B. in PCT/EP94/01087 in zu großer Menge zugegeben

4

werden müssen und somit umweltmäßig und ökonomisch Probleme auftreten können.

### Allgemeine Beschreibung der Erfindung

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, ein verbessertes Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und die v.a. die eigentlichen Mediatorsubstanzen in ihrer

10 Wirkung verstärkt oder in situ, d.h. während des Waschprozesses regeneriert.

Diese Aufgabe wird durch ein Mehrkomponentensystem gelöst, enthaltend

- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
- b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
- 15 c) mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,
- 20 d) mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenoether und/oder Olefine(Alkene) und
- e) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators.

25

Es ist überraschend, daß bei Zusatz der genannten Comediatores zu den erwähnten Mediatoren ggfs. zusammen mit den freien Aminen der jeweiligen Mediatoren und Oxidationskatalysatoren zum einen die Bleichwirkung von

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

5

Waschmitteln erheblich verbessert und zum anderen der Mediatorverbrauch verringert werden kann.

Hierbei können erfindungsgemäß sowohl ein als auch mehrere der genannten Mediatoren und Comediators zum Einsatz kommen. Bevorzugt ist die Verwendung eines Mediators und eines Comediators. Denkbar ist auch das Arbeiten mit einem Mediator und zwei oder mehr Comediators. Umgekehrt ist es auch möglich, zwei oder mehr Mediatoren mit einem Comediator zu verwenden.

10

Die unter a), b), c), d), e) aufgeführten Substanzen des Mehrkomponentenbleichsystems werden vorzugsweise im Verhältnis 2:0,2:10:0,2:0,2 eingesetzt, wobei jede Komponente des Systems mit 2 bis 10 multipliziert werden kann.

15

Im folgenden werden die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems näher beschrieben:

#### Oxidationskatalysatoren

20

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem wenigstens einen Oxidationskatalysator. Als Oxidationskatalysatoren werden bevorzugt Enzyme eingesetzt. Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen.

25

Als Enzym können im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1. bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

6

Nomenklatur, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24-154) eingesetzt werden.

- 5 Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:

Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren  $\text{NAD}^+$  oder  $\text{NADP}^+$  (Subklasse. 1.1.1.), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.1.3),  
10 Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99). Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3. mit Sauerstoff als Akzeptor, insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose:quinone-l-oxidoreduktase (1.1.5.1).

15

Weiterhin einsetzbar sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse (1.1.5.1) umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.2.1),  
Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine  
20 (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein. Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.

Ebenfalls verwendbar sind Enzyme der Klasse 1.3. In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf  $\text{CH-CH}$ -Gruppen des Donors wirken. Die  
25 entsprechenden Akzeptoren sind  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.3.1) Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99). Hier sind ebenfalls

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

7

die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinone etc. als Akzeptor besonders bevorzugt.

Auch lassen sich Enzyme der Klasse 1.4 einsetzen, die auf  $\text{CH-NH}_2$ -Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99). Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Verwendbar sind ferner Enzyme der Klasse 1.5, die auf  $\text{CH-NH}$ -Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99). Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

15

Zum Einsatz kommen können auch Enzyme der Klasse 1.6, die auf  $\text{NADH}$  oder  $\text{NADPH}$  wirken. Die Akzeptoren sind hier  $\text{NADP}^+$  (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5),  $\text{NO}_2$ -Gruppen (1.6.6), und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere Akzeptoren (1.6.99). Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.

Einsetzbar sind darüberhinaus Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere  $\text{NO}_2$ -Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben. Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

25

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

8

Verwendet werden können ebenfalls Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben. Besonders  
5 bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin einsetzbar sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.9.3),  $\text{NO}_2^-$   
10 Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben. Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

Ferner kommen Enzyme der Klasse 1.12 in Betracht, die auf Wasserstoff als Donor wirken. Die Akzeptoren sind  $\text{NAD}^+$  oder  $\text{NADP}^+$  (1.12.1) oder andere  
15 (1.12.99).

Zu den einsetzbaren Enzymen zählen auch diejenigen der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen).

20 Genannt seien außerdem Enzyme der Klasse 1.15, die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken. Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).

Verwendet werden können zudem Enzyme der Klasse 1.16. Als Akzeptoren  
25 wirken  $\text{NAD}^+$  oder  $\text{NADP}^+$  (1.16.1) oder Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (1.16.3). Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z.B. Ceruloplasmin).



WO 97/48786

PCT/EP96/02658

## 9

Weiterhin zu nennen sind diejenigen Enzyme, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die zu  $-\text{CHOH}-$  oxidiert werden), 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor) und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

5

Zu den ganz besonders bevorzugten Enzymen zählen diejenigen der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandte Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$  (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99). Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) als Akzeptor besonders bevorzugt.

10

Von den Enzymen dieser Klasse sind insbesondere die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind.

15

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11. die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen. Ganz besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.6) die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid- Glutathione-Peroxidase (1. 11.1. 12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin-Peroxidase).

20

25

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

10

Die genannten Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen, Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymproduzenten denkbar, vor allem Zellkulturen.

Insbesondere zur Produktion der bevorzugten Enzyme der Gruppe 1.11.1, vor allem aber aus der Gruppe 1.10.3, insbesondere zur Produktion der Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie *Pleurotus*, *Phlebia* und *Trametes* verwendet.

#### Oxidationsmittel

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem enthält mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff, Ozon,  $H_2O_2$ , organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxidbenzoesäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie  $OH$ ;  $OOH$ ; Singulett-Sauerstoff, Superoxid ( $O_2^-$ ), Ozonid, Dioxygenyl-Kation ( $O_2^+$ ), Dioxirane, Dioxitane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden solche Oxidationsmittel eingesetzt, die entweder durch die entsprechenden Oxidoreduktasen generiert werden können z.B. Dioxirane aus Laccasen plus Carbonylen oder die chemisch den Mediator regenerieren können (z.B. Caro'sche Säure + Benzotriazol ergibt Hydroxybenzotriazol) oder diesen direkt umsetzen können.

WO 97/48786

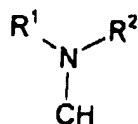
PCT/EP96/02658

//

Mediatoren

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem enthält als Mediator  
 5 (Komponente c) vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die mindestens  
 eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi- oder D-Dioxi-Funktion und/oder eine der im  
 folgenden genannten Verbindungen der Formeln I, II, III, IV oder V enthält,  
 wobei die Verbindungen der Formeln II, III, IV und V bevorzugt, die  
 Verbindungen der Formeln III, IV und V besonders bevorzugt und  
 10 Verbindungen der Formeln IV und V insbesondere bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind z.B. Hydroxylamine. (offenkettig oder  
 cyclisch, aliphatisch oder aromatisch, heterocyclisch) der allgemeinen Formel



15

Die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$ , die gleich oder ungleich sein können, stellen  
 unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen dar: Wasserstoff,  $C_1$  -  
 $C_{12}$ -alkyl-, carbonyl- $C_1$ - $C_3$ -alkyl-, phenyl-, aryl-, deren  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl-, carbonyl-  
 $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen unsubstituiert oder weiterhin ein oder  
 20 mehrfach mit dem Rest  $R^3$  substituiert sein können.

Der Rest  $R^3$  kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff,  
 Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-,  
 nitro-,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, phenyl-, sulfono-,  
 25 deren Ester und Salz, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-,  
 phosphonooxy und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und

12

sulfamoyl-Gruppen des Restes  $R^3$  können unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-,  $C_1$ - $C_3$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_3$ -alkoxy substituiert sein.

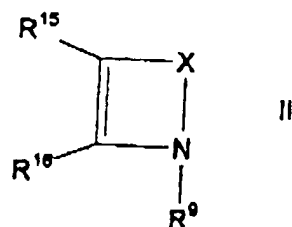
Die Reste  $R^1$  und  $R^2$  können gemeinsam eine Gruppe -B- bilden. -B- stellt dabei eine der folgenden Gruppen dar:  $(-CHR^4-)_n$ ,  $(CR^4=CH)_m$ . n stellt eine ganze Zahl von 1 bis 6 und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 dar.

$R_4$  ist ein Substituent, der wie  $R^3$  definiert ist.

10 Beispiele für einsetzbare Hydroxylamine sind: N,N-Dipropylhydroxylamin, N,N-Diisopropylhydroxylamin, N-Hydroxypyrrolidin, N-Hydroxypiperidin, N-Hydroxyhexahydroazepin, N,N-Dibenzylhydroxylamin, Phenylhydroxylamin, 3-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure, 2-Hydroglamino-3-phenylpropionsäure, N-Sulfomethylhydroxylamin, N-Sulfomethylhydroxylamin.

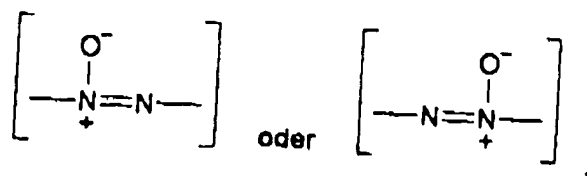
15

Verbindungen der allgemeinen Formel II sind:



X steht für eine der folgenden Gruppen:  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR^{10}-)_p$ ,  $(CR^{10}=N-)_p$ ,  $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$ ,

20



WO 97/48786

PCT/EP96/02658

13

wobei p gleich 1 oder 2 ist.

- Die Reste  $R^9$  bis  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^9$  bis  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  können unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy,  $C_1$ - $C_3$ -alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -alkoxy substituiert sein. Die Reste  $R^{15}$  und  $R^{16}$  können eine gemeinsame Gruppe -G- bilden. -G- repräsentiert dabei eine der folgenden Gruppen:  $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-)$  oder  $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$ .
- Die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff; Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -alkoxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1$ - $C_3$ -alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -alkoxy substituiert sein.
- Die  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy-, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest  $R^{18}$  substituiert sein.

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

19

Der Rest  $R^{18}$  kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze. Die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes  $R^{18}$  können  
 5 unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest  $R^{19}$  substituiert sein.

Der Rest  $R^{19}$  kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff; hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkoxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

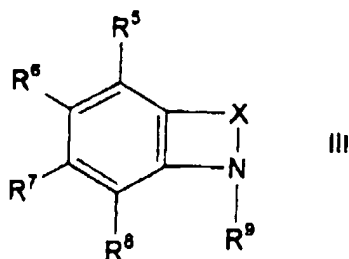
10

Beispiele für die vorgenannten Verbindungen sind 1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure, 1-Phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid, 5-Chlor-1-phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid, 5-Methyl-1-phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid, 4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1 H-1,2,3-triazol, 4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid, 2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid, 1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid, 1-Benzyl-4-chlor-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid, 1-Benzyl-4-brom-1-H-1,2,3-triazol-3-oxid, 1-Benzyl-4-methoxy-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid.

15

Verbindungen der allgemeinen Struktur III sind:

20

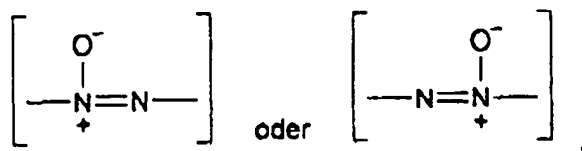


X steht für eine der folgenden Gruppen:  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR_{10})_p$  ( $CR_{10}=N-$ ) $_p$ ,  $(-CR_{11}=CR_{12}-)_p$ ,

WO 97/48786

T/EP96/02658

15



wobei p gleich 1 oder 2 ist.

5

Die Reste  $R^5$  bis  $R^{12}$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze  
 10 davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^{12}$  können unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit hydroxy,  $C_1$ - $C_3$ -alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -alkoxy substituiert sein. Die  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy-, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-Gruppen der Reste  
 15  $R^5$  bis  $R^{12}$  können unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest  $R^{13}$  substituiert sein.

Der Rest  $R^{13}$  kann eine der folgenden Gruppen darstellen:

Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester,  
 20 amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino sowie deren Ester und Salze. Die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes  $R^{13}$  können unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest  $R^{14}$  substituiert sein.

WO 97/48786

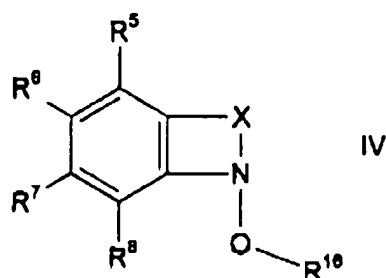
CT/EP96/02658

1b

Der Rest  $R^{14}$  kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1 - C_{12}$ -alkyl,  $C_1 - C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1 - C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

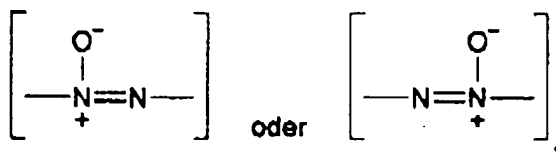
- 5 Beispiele sind 1-Hydroxy-benzimidazole, wie 1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure, 1-Hydroxybenzimidazol, 2-Methyl-1-hydroxy-benzimidazol, 2-Phenyl-1-hydroxy-benzimidazol, und 1-Hydroxyindole, wie z.B. 2-Phenyl-1-hydroxyindol.

- 10 Substanzen der allgemeinen Formel IV sind:



X steht für eine der folgenden Gruppen:  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR^{10}-)_m$ ,  $(-CR^{10}=N-)_m$

- 15 ,  $(-CR^{11}=CR^{12}-)_m$



wobei m gleich 1 oder 2 ist.

20

Für die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  und  $R^{10}$  bis  $R^{12}$  gilt das oben Gesagte.



WO 97/48786

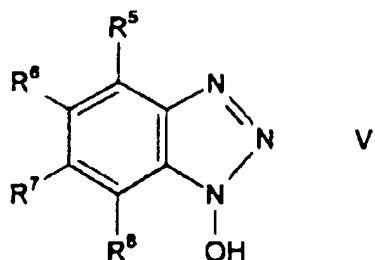
PCT/EP96/02658

17

$R^{16}$  kann sein: Wasserstoff,  $C_1 - C_{10}$ -alkyl,  $C_1 - C_{10}$ -carbonyl, deren  $C_1 - C_{10}$ -alkyl,  $C_1 - C_{10}$ -carbonyl unsubstituiert sein kann oder mit einem Rest  $R^{17}$ , der wie  $R^3$  definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

5

Von den Substanzen der Formel IV sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel V)



10

Die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1 - C_{12}$ -alkyl,  $C_1 - C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1 - C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy,  $C_1 - C_3$ -alkyl,  $C_1 - C_3$ -alkoxy substituiert sein. Die  $C_1 - C_{12}$ -alkyl-,  $C_1 - C_6$ -alkyloxy-, carbonyl- $C_1 - C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  können unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest  $R^{18}$  substituiert sein

15

20

WO 97/48786

CT/EP96/02658

## 16

Der Rest R<sup>18</sup> kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyloxy, carbonyl- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino sowie deren Ester und Salze. Die carbamoyl, sulfamoyl, amino-

5 Gruppen des Restes R<sup>18</sup> können unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R<sup>19</sup> substituiert sein.

Der Rest R<sup>19</sup> kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyloxy, carbonyl- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, phenyl, aryl.

10

Beispiele für die erwähnten Verbindungen sind 1H-Hydroxybenzotriazole, wie:

15 1-Hydroxybenzotriazol, 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid, 5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-

20 2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(4-brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 5-Brom-1-hydroxybenzotriazol, 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol, 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol,

25 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5-Chlor-

WO 97/48786

T/EP96/02658

## 19

- 1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Di-[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dinitro-2,3-di-p-tolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol, 6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol, 6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol, 7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol, 6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol, 6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol, 6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol, 6-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-(Phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-[(5-methyl-1H-

WO 97/48786

T/EP96/02658

20

imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol, 6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol, 6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol, 6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 5-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-[1-(1H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-monohydrochlorid.

Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhand ferner folgende Salze:

- 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz.
- 10 1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
- 15 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz

Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen der Formeln IV und V sind 3H-Benzotriazol-1-Oxide, wie: 3H-Benzotriazol-1-oxid, 6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-4-chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dichlor-3-methyl-

WO 97/48786

CT/EP96/02658

## 21

- 3H-benzotriazol-1-oxid, 5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid .

Ferner sind Beispiele für Verbindungen der Formeln IV und V 2H-Benzotriazol-1-oxide, wie:

- 10 2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid , 2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid , 2-(4-Bromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Bromphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Bromphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid , 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid , 5-Chlor-2-(2,4-dibromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid , 5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-

WO 97/48786

CT/EP96/02658

## 22

- 1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[4-(4-Chlorphenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-{4-[N'-(3-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl} 4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-{4-[N'-(4-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl} 4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,5-Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,5-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,7-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,4-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,5-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-{2,4-Dinitrophenyl}-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-

WO 97/48786

PAT/EP96/02658

## 23

Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[1]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[2]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid.

15 Weiterhin bevorzugt sind Heterocyclen, die mindestens eine N-Hydroxi-, Oxim, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion oder ein weiteres Heteroatom, wie O, S, Se, Te enthalten, wie:

Aziridine, Diaziridine, Pyrrole, Dihydropyrrole, Tetrahydropyrrole, Pyrazole, Dihydropyrazole, Tetrahydropyrazole, Imidazole, Dihydroimidazole, Tetrahydroimidazole, Dihydroimidazole, 1,2,3-Triazole, 1,2,4-Triazole, Tetrazole, Pentazole, Piperidine, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Piperazine, 1,2,3-Triazine, 1,2,4-Triazine, Tetrazine, Azepine, Oxazole, Isoxazol, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole, Morpholine, und deren

25 Benzokondensierte Derivate wie: Indole, Isoindole, Indolizine, Indazole, Benzimidazole, Benztriazole, Chinoline, Isochinoline, Phthalazine, Chinazoline, Chinoxaline, Phenazine, Benzazepine, Benzothiazole, Benzoxazole.

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

## 24

Ebenso bevorzugt sind kondensierte N-Heterocyclen wie Triazolo- und Tetrazoloverbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion und neben N ein weiteres Heteroatom wie O, S, Se, Te enthalten können.

5

Beispiele hierfür sind:

- [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine,  
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline,  
 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline,  
 10 [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine,  
 [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine, [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine,  
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline, [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline,  
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine,  
 [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline,  
 15 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine,  
 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
 [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline,  
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazoline,  
 [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine,  
 20 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine,  
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline,  
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine,  
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine, [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazin, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline,  
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazine,  
 25 [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazine,  
 [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazine,  
 [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazine,  
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-



WO 97/48786

PCT/EP96/02658

25

a)[1,3,5]triazine, Tetrazolo[1,5-a]pyridine, Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-a]quinoline, Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-b]pyridazine, Tetrazolo[1,5-b]cinnoline, Tetrazolo[5,1-a]phthalazine, Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-a]quinazoline, Tetrazolo[1,5-c]quinazoline, Tetrazolo[1,5-a]pyrazine, Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline, Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine, Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine.

Sonstige erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind: Chinolin-N-oxid, Isochinolin-N-oxid, N-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, B-(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolino)-propionsäure, 1,3-Dihydroxy-2N-benzylimido-benzimidazolin.

Von den in WO94/112620 und 94/1262 offenbarten Mediatoren liefert 1-Hydroxy-1H-benzotriazole (HBT) die besten Ergebnisse als Bleichzusatz im Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen. Es ist allerdings nur zu hohen Preisen und nicht in hinreichenden Mengen verfügbar. Darüber hinaus reagiert es unter Zusatz von z.B. Laccase zu 1-H-Benzotriazol (BT). Diese Verbindung ist relativ schlecht abbaubar und könnte in größeren Mengen eine beträchtliche Umweltbelastung darstellen. Ebenfalls ist seine Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr hoch und führt in gewissem Umfang zu einer Schädigung der eingesetzten Enzyme. Des weiteren reagiert es (neben BT) zu gefärbten weiteren Abbauprodukten ab, die unerwünscht sind.

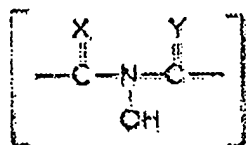
Deshalb sind als Mediatoren ganz besonders bevorzugt (diese zeigen v.a. diese unerwünschte Färbung nur in sehr begrenztem Umfang) solche, die aus der Gruppe cyclischer N-Hydroxyverbindungen mit mindestens einem ggf.

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

26

substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring, enthaltend die in Formel A genannte Struktur.



Formel A

5

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X und Y, gleich oder verschieden sind, und O, S, oder NR<sup>1</sup> bedeuten wobei

10

R<sup>1</sup> Wasserstoff-, Hydroxy-, Aryl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Acryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-,

C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, Phospho-,

15 Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet,

wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R<sup>2</sup> substituiert sein können und die Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-

20 Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R<sup>2</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein können wobei

R<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxy-Rest, Ester  
25 oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxyrest bedeutet.

WO 97/48786

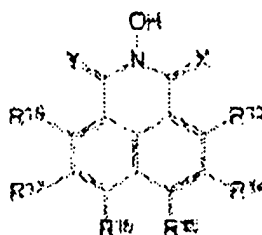
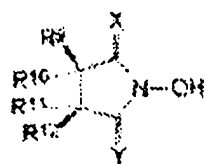
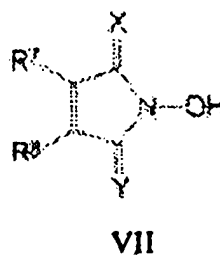
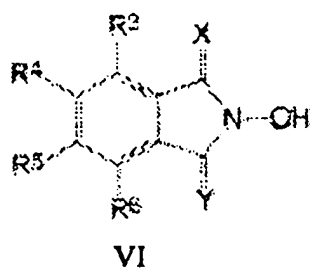
CT/EP96/02658

27

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem enthält Mediatoren, die großtechnisch verfügbar und kostengünstiger als HBT sind. Diese Mediatoren reagieren unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln zu Produkten ohne  
 5 störende Verfärbung. Diese Produkte sind ihrerseits vollständig abbaubar.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt als Mediator (Komponente c) bevorzugt mindestens eine Verbindungen der allgemeinen Formel VI, VII, VIII oder IX,

10



15

wobei X, Y, die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste R<sup>3</sup>-R<sup>18</sup> gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests oder die für R<sup>1</sup> genannten Bedeutungen haben,

20

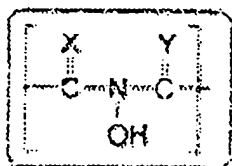
WO 97/48786

T/EP96/02658

28

wobei  $R^9$  und  $R^{10}$  bzw.  $R^{11}$  und  $R^{12}$  nicht gleichzeitig Hydroxyoder Aminorest bedeuten dürfen und

- ggf. je zwei der Substituenten  $R^3-R^6$ ,  $R^7-R^8$ ,  $R^9-R^{12}$ ,  $R^{13}-R^{18}$  zu einem Ring -B- verknüpft sein können, wobei -B- eine der folgenden Bedeutungen hat:
- 5  $(-CH=CH)-_n$  mit  $n = 1$  bis 3,  $-CH=CH-CH=N-$  oder



Formel A

- 10 und wobei ggf die Reste  $R^9-R^{12}$  auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -Q- verbunden sein können, wobei -Q- gleich oder verschieden ist und eine der folgende Bedeutungen hat: -O-, -S-,  $-CH_2-$ ,  $-CR^{19}=CR^{20}-$ ;
- 15 wobei  $R^{19}$  und  $R^{20}$  gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von  $R^3$  haben.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln VI, VII, VIII oder IX, bei denen X und Y O oder S bedeuten.

20

- Beispiele für solche Verbindungen sind N-Hydroxy-phthalimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-phthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate,
- 25 N-Hydroxysuccinimid und ggf. substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate, vorzugsweise solche, bei denen die Reste  $R^9-R^{12}$  polycyclisch verbunden sind.

WO 97/48786

CT/EP96/02658

Als Mediator (Komponente c des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems) insbesondere bevorzugt ist N-Hydroxyphthalimid.

- 5 Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel VI sind beispielsweise:  
N-Hydroxyphthalimid,  
N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid,  
N,N'-Dihydroxy-pyromellitsäurediimid,  
N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid.

10

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel VII sind beispielsweise:

N-Hydroxymaleimid,  
Pyridin-2,3-dicarbonsäure-N-hydroxyimid.

15

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel VIII sind beispielsweise:

N-Hydroxysuccinimid,  
N-Hydroxyweinsäureimid,

- 20 N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid,  
exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid,  
N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid,  
N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid.

- 25 Eine als Mediator geeignete Verbindung der Formel IX ist beispielsweise:

N-Hydroxynaphtalsäureimid-Natrium-Salz.

WO 97/48786

CT/EP96/02658

30

Eine als Mediator geeignete Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring  
enthaltend die in Formel A genannte Struktur ist beispielsweise:

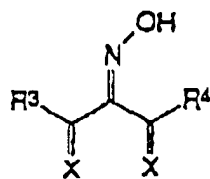
N-Hydroxyglutarimid.

5

Die beispielhaft genannten Verbindungen eignen sich auch in Form ihrer Salze  
oder Ester als Mediator.

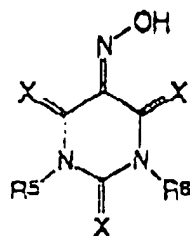
Ganz besonders bevorzugt sind auch wegen der geringen Kosten, der guten  
10 Abbaubarkeit, dem wesentlich geringeren "Schädigungspotential" auf Enzyme  
und der sehr schnellen Reaktionsgeschwindigkeit Mediatoren, dadurch  
gekennzeichnet, daß sie ausgewählt sind aus der Gruppe der Oxime der  
allgemeinen Formel X oder XI.

15



20

X



XI

sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

X, gleich oder verschieden ist und O, S, oder NR<sup>1</sup> bedeuten wobei

25

R<sup>1</sup> Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz  
des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Acryl-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl-, C<sub>1</sub>-  
C<sub>12</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonyl-, Carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, Phospho-,  
Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests

30

bedeutet,

WO 97/48786

CT/EP96/02658

## 3/

wobei Carbomyl-, Sulfamoyl- Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^2$  substituiert sein können und die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl- Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und  
5 mit einem Rest  $R^2$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

$R^2$  gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxyrest bedeutet  
10 und

die Reste  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für  $R^1$  genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring  $(-CR^7R^8)_n$  mit n gleich 2, 3 oder 4  
15 verknüpft sind und

$R^5$  und  $R^6$  die für  $R^1$  genannten Bedeutungen haben und

$R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für  $R^1$  genannten Bedeutungen  
20 haben.

Als Mediatoren im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem besonders bevorzugt sind Verbindungen mit der allgemeinen Formel I, bei denen X O  
25 oder S bedeutet und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen haben. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 2-Hydroxyiminomalonsäuredimethylester.

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

## 32

Als Mediatoren weiterhin besonders bevorzugt sind Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden der allgemeinen Formel II. Beispiele für solche Verbindungen sind 1-Methylviolursäure, 1,3-Dimethylviolursäure, Thioviolursäure, Alloxan-4,5-dioxim.

5

Als Mediator insbesondere bevorzugt ist Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) und/oder dessen Ester oder Salze.

10

Comediatoren

15

Die Komponente (d) kann beispielsweise aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole enthalten, wie 2,3-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol, Ethylenglykolmonophenylether, 2-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol.

25

In Betracht kommen auch Olefine(Alkene), z. B. 2-Allylphenol, 2-Allyl-6-methylphenol, Allylbenzol, 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol, p-Methoxystyrol, l-Allylimidazol, 1-Vinylimidazol, Styrol, Stilben, Allylphenylether, Zimtsäurebenzylester, Zimtsäuremethylester, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol, 4-tert-

30



WO 97/48786

CT/EP96/02658

## 33

Butylbenzoesäurevinylester, Squalen, Benzoinallylether, Cyclohexen,  
Dihydropyran, N-Benzylzimtsäureanilid.

Vorzugsweise werden Phenoether eingesetzt, z.B. 2,3-

- 5 Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin,  
10 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol, Veratrol, Anisol.

Bevorzugt werden auch Carbonylverbindungen, wie 4-Aminobenzophenon, 4-Acetylbiphenyl, Benzophenon, Benzil, Benzophenonhydrazon, 3,4-

- 15 Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, 3,4-Dimethoxybenzophenon, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Acetylbiphenylhydrazon, Benzophenon-4-carbonsäure, Benzoylacetone, Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon, Benzoin, Benzoinoxim, N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin, 2-Amino-5-chlor-benzophenon, 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, Anthrachinon-2-sulfonsäure, 4-Methylaminobenzaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon-2-carbonsäure, 3,3',4',4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, (S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon, Benzylphenyllessigsäureanilid, N-Benzylbenzanilid, 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon, 4,4'-Bis-(diacetylamino)-benzophenon,  
25 2-Chlorbenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 3,4-Dihydroxybenzophenon, p-Anissäure, p-

WO 97/48786

CT/EP96/02658

34

Anisaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Vanillinsäure.

#### 5 Komponente e)

Durch den Zusatz der unter d) und e) genannten Verbindungen des Mehrkomponentensystems erfolgt eine Reaktionsvermittlung in Kaskadenform oder ein Recycling der eigentlichen Mediatorverbindungen in situ d.h. während  
10 der Reaktion und führt überraschenderweise zu einer wesentlichen Verbesserung der Bleichreaktion.

Als freies Amin enthält das Mehrkomponentensystem im Falle der in situ Generation oder Reaktionsvermittlung in Kaskadenform bei  
15 Hydroxybenztriazol, vorzugsweise Benztriazol.

#### Weitere Komponenten

Zusätzlich kann das Bleichsystem phenolische Verbindungen und/oder nicht-  
20 phenolische Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen enthalten.

Neben den oben erfindungsmäßig genannten Oxidationsmitteln sind besonders bevorzugt Luft, Sauerstoff;  $H_2O_2$ , organische Peroxide, Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat.

25

Sauerstoff kann auch durch  $H_2O_2$  + Catalase o.ä. Systeme oder  $H_2O_2$  aus GOD + Glucose o.ä. Systeme "in situ" generiert werden.

WO 97/48786

CT/EP96/02658

35

Bevorzugt wird ferner ein kationenbildendes Metallsalze enthaltendes Mehrkomponentenbleichsystem. Als Kationen sollen  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  verwendet werden.

- 5 Ferner kann das Bleichsystem zusätzliich Polysaccharide und/oder Proteine enthalten. Als Polysaccharide kommen Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und /oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide in Betracht. Als Proteine sind Gelantine, Albumin u.a. einsetzbar.

10

Hinzukommen können Einfachzucker, Oligomerzucker, Aminosäuren, PEG, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxylene.

#### Verwendung des Mehrkomponentensystems

15

Verwendung finden kann das erfindungsgemäße Mehrkomponentenbleichsystem in Kombination mit ansich bekannten waschaktiven Waschmitteladditiven.

- 20 Das Bleichsystem entfaltet seine Wirkung in einem pH-Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 10 und bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise 20° bis 40°C.

- Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher  
25 erläutert:

WO 97/48786

CT/EP96/02658

36

Beispiel 1:

Einfluß des Laccase/Mediator-Systems auf (BC2) kaffeebeschmutzten Standardbaumwollappen.

5

Beispiel: In 100 ml Waschlösung (in 300 ml Erlenmeierkolben) wird je ein Stofflappen (5x5 cm) bei 40°C für 40 min unter Reziprok-Schütteln (120 rpm) inkubiert.

- 10 Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei 14° dH. angesetzt. Als Enzymdosage werden 200.000 IU Laccase aus *Coriolus versicolor*/100 ml als Mediator- und Dosage wird 200 mg Hydroxybenzotriazol/100 ml eingesetzt.

15

Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl 3x aufgefüllt und abgegossen.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu einem kommerziellen

- 20 Flüssigwaschmittel (ohne Bleichsystem) und einem Vollwaschmittel (mit Bleichsystem).

WO 97/48786

EP 96/02658

37

Tabelle 1

	pH	Weißegrad	Helligkeitsgrad
STW Nullwert	4,5	2,55	2,3
Vollwaschmittel	10,1	8,9	6,15
STW + Enzym + Mediator	4,5	5	5,8
Flüssigwaschmittel	4,5	3,85	3,75
Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator	4,5	6,15	6,6

5

Beispiel 2:

- 10 Einfluß des Laccase Mediator Systems auf (BC 3) teebeschmutztem Standardwollappen.

In 100 ml Waschlösung (im 300 ml Erlenmeyerkolben) wird je ein Stofflappen (5x5 cm) bei 40°C für 40 min unter Reziprok-Schütteln (120 rpm) inkubiert.

15

Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei 14° dH. angesetzt. Als Enzymdosage werden 200.000 IU Laccase aus *Coriolus versicolor* /100 ml und als Mediatordosage wird 200 mg

- 20 Hydroxybenzotriazol/100 ml eingesetzt.

WO 97/48786

CT/EP96/02658

30

Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl 3x aufgefüllt und abgegossen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

5

Tabelle 2

	pH	Weißegrad	Helligkeitsgrad
STW Nullwert	4,5	2,7	2,5
Vollwaschmittel	10,1	8,95	8,6
STW + Enzym + Mediator	4,5	4,2	4,7
Flüssigwaschmittel	4,5	4,7	4,7
Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator	4,5	5,5	5,95

10 Beispiel 3:

Es wurde ein Versuch entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Als Mediator diente Acetoxymethylbenzotriazol.

15 Das Ergebnis ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

	pH	Weißegrad	Helligkeitsgrad
STW Nullwert	4,5	2,55	2,3
Vollwaschmittel	10,1	8,9	6,15

WO 97/48786

CT/EP96/02658

39

STW + Enzym + Mediator	4,5	5	6,1
Flüssigwaschmittel	4,5	3,85	3,75
Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator	4,5	6,2	6,7

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

40

**Patentansprüche**

- 5 1. Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen  
enthaltend
- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
  - b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
  - c) mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der  
10 Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren,  
Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen,  
heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens  
eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion
  - d) mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der  
15 arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen  
Ether, Phenolether und/oder Olefine(Alkene) und
  - e) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils  
eingesetzten Mediators.
- 20 2. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu diesen Stoffen phenolische  
Verbindungen und/oder nicht-phenolische Verbindungen mit einem oder  
mehreren Benzolkernen enthält.
- 25 3. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationskatalysator ein oder  
mehrere Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1 - 1.97 enthält.



WO 97/48786

CT/EP96/02658

41

5

4. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere  
Oxidoreduktasen, welche Sauerstoff, Peroxide oder Chinone als  
Elektronenakzeptor verwenden, enthält.

10

5. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidoreduktase Laccase (1.10.3.2.)  
enthält.

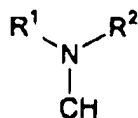
15

6. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c)  
als NO- NOH- oder H-NR-OH-haltige aliphatische, cycloaliphatische,  
heterocyclische oder aromatische Verbindungen N-Hydroxy-, Oxim-, N-  
Oxi und N,N'-Dioxi-Verbindungen, Hydroxamsäurederivate in Ein- oder  
20 Mehrkomponentensystemen enthält.

20

7. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-  
NR-OH-haltige Verbindungen Hydroxylamine der allgemeinen Formel

25



I

WO 97/48786

CT/EP96/02658

42

enthält, wobei die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$ , die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen:

5 Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl-, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-, deren  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl-, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl- unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest  $R^3$  substituiert sein können, wobei der Rest  $R^3$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

10 Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes  $R^3$  unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-,  $C_1$ - $C_3$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_3$ -alkoxy substituiert sein können, wobei die Reste  $R_1$  und  $R_2$  gemeinsam  
15 eine Gruppe -B- bilden können und -B- dabei eine der folgenden Gruppen darstellt:  $(-CHR^4)_n$ ,  $(CR^4=CH)_m$  und wobei  $R^4$  ein Substituent ist der wie  $R^3$  definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

20

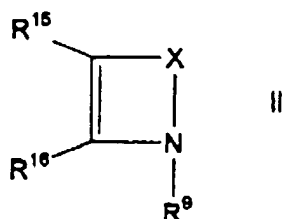
8. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO- NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Substanzen der allgemeinen Formel

25

WO 97/48786

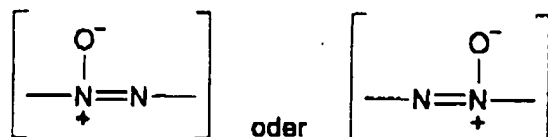
CT/EP96/02658

43



enthält, wobei X für eine der folgenden Gruppen steht:  $(-N=N-)$ ,  
 $(-N=CR^{10}-)_p$ ,  $(-CR^{10}=N-)_p$ ,  $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$

5



und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste  $R^9$  bis  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  gleich oder ungleich sein können

10

und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester, und

15

wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^9$  bis  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit hydroxy,  $C_1$ - $C_3$ -alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste  $R^{15}$  und  $R^{16}$  eine gemeinsame Gruppe -G- bilden können und -G- dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert:  $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-$

20

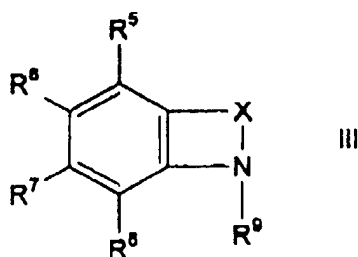
) oder  $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$ , wobei die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff; Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy,

WO 97/48786

CT/EP96/02658

44

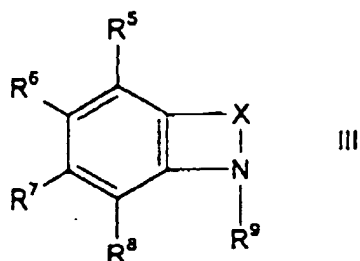
- carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit hydroxy,  $C_1$ - $C_3$ -alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -alkoxy substituiert sein können, wobei die  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy-, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest  $R^{18}$  substituiert sein können, wobei der Rest  $R^{18}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze, wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes  $R^{18}$  unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest  $R^{19}$  substituiert sein können, wobei der Rest  $R^{19}$  eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff; hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.
9. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Verbindungen der allgemeinen Formel



WO 97/48786

CT/EP96/02658

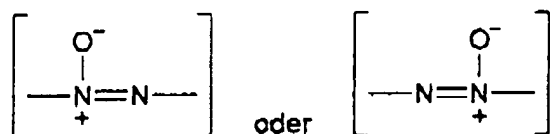
45



enthält, wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: (-N=N-)

(-N=CR<sup>10</sup>-), (-CR<sup>10</sup>=N-)<sub>p</sub>, (-CR<sup>11</sup>=CR<sup>12</sup>-)<sub>p</sub>

5



und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>12</sup> gleich oder ungleich sein und unabhängig

10 voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff

Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino,

nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyloxy, carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, phenyl, aryl,

sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho,

phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei deren

15 amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen unsubstituiert oder weiterhin

ein oder zweifach mit hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkoxy substituiert sein

können und, wobei die C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyloxy-, carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-

alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-Gruppen der Reste R<sup>5</sup> bis R<sup>12</sup>

unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R<sup>13</sup> substituiert sein

20 können, wobei der Rest R<sup>13</sup> eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy, sowie deren Salze und

Ester, amino, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyloxy, carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-

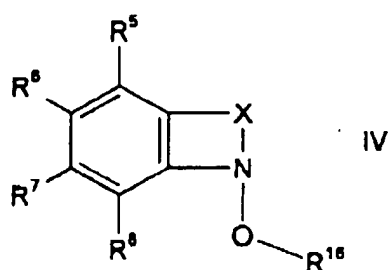
WO 97/48786

PCT/EP96/02658

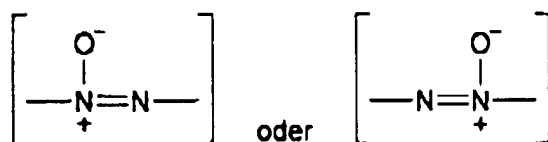
46

amino, nitro,  $C_1 - C_{12}$ -alkyl,  $C_1 - C_6$ -alkyloxy, carbonyl-  $C_1 - C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

10. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,  
 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Verbindungen der allgemeinen Formel



- 10 enthält, wobei X für eine der folgenden Gruppen steht:  $(-N=N-)$ ,  $(-N=CR^{10}-)_p$ ,  $(-CR^{10}=N-)_p$ ,  $(CR^{11}=CR^{12}-)_p$ ,



- 15 und p gleich 1 oder 2 ist,  
 wobei für die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  und  $R^{10}$  bis  $R^{12}$  dasselbe wie in Anspruch 9 gilt und  $R^{16}$  Wasserstoff,  $C_1 - C_{10}$ -alkyl,  $C_1 - C_{10}$ -carbonyl, deren  $C_1 - C_{10}$ -alkyl und  $C_1 - C_{10}$ -carbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest  $R^{17}$ , der wie  $R^3$  definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

20

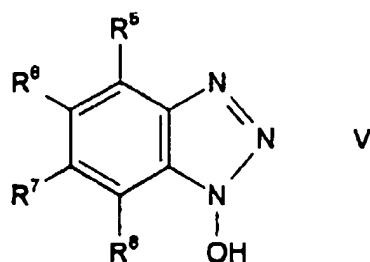
11. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,

WO 97/48786

T/EP96/02658

47

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen 1-Hydroxybenzotriazol und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides, sowie deren Ester und Salze nach der Formel



5

enthält, wobei die Reste  $R^1$  bis  $R^8$  gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können:

Wasserstoff Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester

10

davon, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,

phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho,

phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die amino-,

carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$  unsubstituiert

oder weiterhin ein oder zweifach mit hydroxy,  $C_1$ - $C_3$ -alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -alkoxy

15

substituiert sein können, wobei die  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy-,

carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste  $R^5$  bis  $R^8$

unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest  $R^{18}$

substituiert sein können, wobei der Rest  $R^{18}$  eine der folgenden Gruppen

darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie

20

deren Salze und Ester, amino, nitro,  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyloxy,

carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino, sowie deren

Ester und Salze,

wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes  $R^{18}$

unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest  $R^{19}$

substituiert sein können, wobei der Rest R<sup>19</sup> eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> -alkyl, C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> -alkyloxy, carbonyl- C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-alkyl, phenyl, aryl.

5

12. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von Azolen enthält.

- 10 13. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von kondensierten Heterocyclen,  
die eine Triazolo- oder Tetrazoloeinheit enthalten, wie

- [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine,  
15 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline,  
[1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline,  
[1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine,  
[1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine,  
[1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline,  
20 [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine,  
[1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine,  
[1,2,4]Triazolo[4,3-b]quinoline, [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine,  
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine,  
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine,  
25 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazoline,  
[1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazoline,  
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine,  
[1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline,

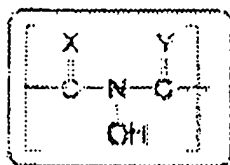


WO 97/48786

T/EP96/02658

49

- [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine,  
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine, [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazine,  
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline,  
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazine,  
 5 [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazine,  
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine,  
 [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-  
 a][1,3,5]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazine, Tetrazolo[1,5-  
 a]pyridine, Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-a]quinoline,  
 10 Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-b]pyridazine, Tetrazolo[1,5-  
 b]quinoline, Tetrazolo[5,1-a]phthalazine, Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine,  
 Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-a]quinazoline, Tetrazolo[1,5-  
 c]quinazoline, Tetrazolo[1,5-a]pyrazine, Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline,  
 Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine,  
 15 Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine.
14. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,  
 daß als Mediatoren (Komponente c) NO-, NOH- oder HRN-OH-haltige  
 Verbindungen aus der Gruppe der cyclischen N-Hydroxyverbindungen  
 20 mit mindestens einem ggf. substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring  
 mit der in Formel A genannten Struktur ausgewählt werden:



Formel A

- 25 sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X und Y, gleich oder  
 verschieden sind, und O, S, oder NR<sup>1</sup> bedeuten, wobei

WO 97/48786

CT/EP96/02658

So

5  $R^1$  Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet,

10 wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $R^2$  substituiert sein können und die Aryl- $C_1$ - $C_5$ -alkyl-,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $R^2$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

15  $R^2$  gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxyrest bedeutet.

20

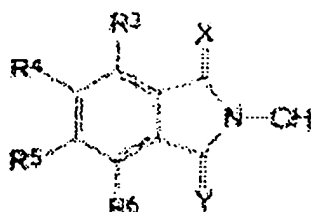
15. Mehrkomponentensystem gemäß Anspruch 6 oder 14 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator (Komponente c) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel VI, VII, VIII oder IX eingesetzt sind,

25

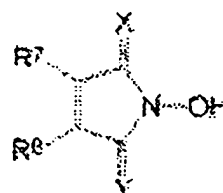
WO 97/48786

CT/EP96/02658

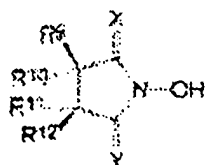
51



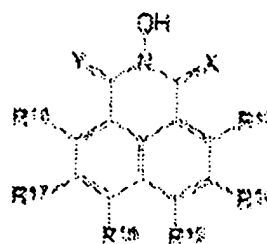
VI



VII



VIII



IX

5

wobei X, Y, die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste  $R^3$ - $R^{18}$  gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests oder die für  $R^1$  genannte Bedeutung haben,

10

wobei  $R^9$  und  $R^{10}$  bzw.  $R^{11}$  und  $R^{12}$  nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und

15

ggf. je zwei der Substituenten  $R^3$ - $R^6$ ,  $R^7$ - $R^8$ ,  $R^9$ - $R^{12}$ ,  $R^{13}$ - $R^{18}$  zu einem Ring - B - verknüpft sein können, wobei - B - eine der folgenden Bedeutungen hat:

$(-CH=CH)-_n$  mit  $n = 1$  bis 3,  $-CH=CH-CH=N-$  oder

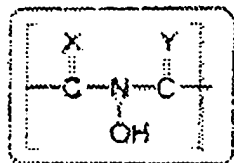
20

WO 97/48786

T/EP96/02658

## 52

$(-\text{CH}=\text{CH})_n$  mit  $n = 1$  bis 3,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$  oder



Formel A

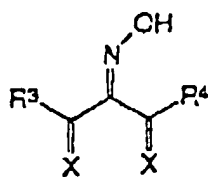
- 5 und wobei ggf. die Reste  $\text{R}^9$  -  $\text{R}^{12}$  auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente - Q - verbunden sein können, wobei - Q - gleich oder verschieden sein kann und folgende Bedeutungen haben kann: -O-, -S-,  $\text{CH}_2$ -,  $-\text{CR}^{19}=\text{CR}^{20}-$ ;
- 10 wobei  $\text{R}^{19}$  und  $\text{R}^{20}$ , gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von  $\text{R}^3$  haben
- eingesetzt wird.
- 15 16. Mehrkomponentensystem gemäß Anspruch 6, 14, 15  
dadurchgekennzeichnet, daß als Mediator mindestens eine Substanz,  
ausgewählt aus der Gruppe der N-  
Hydroxyphthalimid, ggf. substituierte N-Hydroxyphthalimid-Derivate, N-  
Hydroxymaleimid, ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-  
20 Hydroxy-Naphthalsäureimid, ggfs. substituierte N-Hydroxy-  
Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimid, ggf. substituierte N-  
Hydroxysuccinimid-Derivate eingesetzt werden.

WO 97/48786

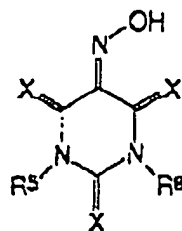
CT/EP96/02658

## 53

18. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren (Komponente c) Oxime der allgemeinen Formel X oder XI



X



XI

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X gleich oder verschieden ist und O, S oder  $\text{NR}^1$  bedeuten, wobei

$\text{R}^1$  Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Acryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet,

wobei Carbomyl-, Sulfamoyl- Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest  $\text{R}^2$  substituiert sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest  $\text{R}^2$  ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

$\text{R}^2$  gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des

WO 97/48786

CT/EP96/02658

54

Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxyrest bedeutet und

5 die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R<sup>1</sup> genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring (-CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>)<sub>n</sub> mit n gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sind und

10 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die für R<sup>1</sup> genannten Bedeutungen haben und

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R<sup>1</sup> genannten Bedeutungen haben.

15 19. Mehrkomponentenbleichsystem gemäß einem der Ansprüche 6 oder 17 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator Verbindungen der allgemeinen Formel X, bei denen X O oder S bedeutet und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen haben, eingesetzt werden.

20 20. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 6, 17 oder 18 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden der allgemeinen Formel XI eingesetzt werden.

21. Mehrkomponentenbleichsystem gemäß einem der Ansprüche 6, 17 bis 10  
25 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) oder dessen Ester oder Salze eingesetzt werden.

22. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,

WO 97/48786

CT/EP96/02658

55

dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationsmittel z.B. Luft, Sauerstoff Ozon,  $H_2O_2$ , organische Peroxide, Persäuren wie Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzoessäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH:OOH:Singulett-sauerstoff Superoxid ( $O_2^-$ ), Ozonid, Dioxygenyl-Kation ( $O_2^+$ ), Dioxirane, Dioxitane oder Fremy Radikale enthält.

23. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente d) aliphatische Ether und/oder arylsubstituierte Alkohole wie z.B. 2,3-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol, Ethylenglykolmonophenylether, 2-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol enthält.

24. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente d) Olefine (Alkene) z.B. 2-Allylphenol, 2-Allyl-6-methylphenol, Allylbenzol, 3,4-Dimethoxypropenylbenzol, p-Methoxystyrol, l-Allylimidazol, 1-Vinylimidazol, Styrol, Stilben, Allylphenylether, Zimtsäurebenzylester, Zimtsäuremethylester, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol, 4-tert-Butylbenzoesäurevinylester, Squalen, Benzoinallylether, Cyclohexen, Dihydropyran N-Benzylzimtsäureanilid enthält.

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

56

25. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente d) Phenoether z.B. 2,3-  
Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-  
5 Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol,  
Homovanillylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-  
methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-  
Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-  
Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol,  
10 Veratrol, Anisol enthält.
26. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente d)  
Carbonylverbindungen z.B. 4-Aminobenzophenon, 4-Acetylbiphenyl,  
15 Benzophenon, Benzil, Benzophenonhydrazon, 3,4-  
Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, 3,4-  
Dimethoxybenzophenon, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-  
Acetylbiphenylhydrazon, Benzophenon-4-carbonsäure, Benzoylacetone,  
Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon, Benzoin, Benzoinoxim,  
20 N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin, 2-Amino-5-chlor-benzophenon, 3-  
Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, Anthrachinon-  
2-sulfonsäure, 4-Methylaminobenzaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon-  
2-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure- dianhydrid, (S)-(-  
)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon, Benzylphenylelessigsäureanilid,  
25 N-Benzylbenzanilid, 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon, 4,4'-Bis-  
(diacetylamino)-benzophenon, 2-Chlorbenzophenon, 4,4'-  
Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 3,5-Dimethoxy-4-  
hydroxybenzaldehydhydrazin, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-



WO 97/48786

CT/EP96/02658

## 57

- methoxybenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 3,4-Dihydroxybenzophenon, p-Anissäure, p-Anisaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Vanillinsäure enthält.
- 5
27. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente e) als freies Amin im Falle der in situ Generation oder Reaktionsvermittlung in Kaskadenform bei Hydroxybenztriazol, Benztriazol enthält.
- 10
28. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidoreduktasen von Weißfäulepilzen, anderen Pilzen, Bakterien, Tieren oder Pflanzen stammende Enzyme, die aus natürlichem oder gentechnisch
- 15
- veränderten Organismen gewonnen werden, enthält.
29. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Katalysatoren modifizierte Enzyme, Enzymbestandteile, prosthetische Gruppen oder Mimicsubstanzen,
- 20
- vorzugsweise Hämgruppen oder Hämgruppen enthaltende Verbindungen enthält.
30. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationsmittel Sauerstoff enthält, der durch  $H_2O_2$  + Catalase oder andere Systeme oder  $H_2O_2$  aus GOD + Glucose oder andere Systeme in situ generiert wird.
- 25

WO 97/48786

CT/EP96/02658

58

31. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 bis 30,  
dadurch gekennzeichnet, daß es kationenbildende Metallsalze enthält.
32. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 31,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  
 $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  sind.
33. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 und 32,  
dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Polysaccharide und/oder  
Proteine enthält.
34. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 bis 33,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als Polysaccharide Glucane, Mannane,  
Dextrane, Lävane, Pektine, Alginat oder Pflanzengummis und/oder  
eigene von den Pilzen gebildete oder in einer Mischkultur mit Hefen  
produzierte Polysaccharide und als Proteine Gelantine, Albumin enthält.
35. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 bis 34,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusätze Einfachzucker,  
Oligomerzucker, Aminosäuren, Polyethylenglykole, Polyethylenoxide,  
Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane enthält.
36. Waschmittel enthaltend das Mehrkomponentensystem nach einem der  
Ansprüche 1 bis 35.
37. Verwendung des Mehrkomponentensystems nach einem der Ansprüche 1  
bis 35 als Zusatz zu Waschformulierungen mit ansich bekannten  
waschaktiven Substanzen oder Waschmitteladditiven.

WO 97/48786

PCT/EP96/02658

59

38. Verwendung des Mehrkomponentensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 35,  
dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem pH-Wert zwischen 2 und 12,  
s vorzugsweise zwischen 4 und 10 und einer Temperatur zwischen 10°C  
und 60°C, vorzugsweise zwischen 20° C und 40°C eingesetzt wird.